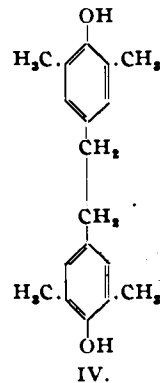
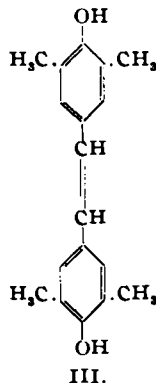
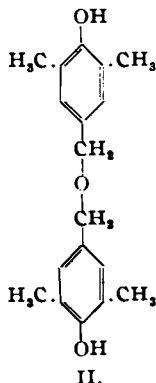
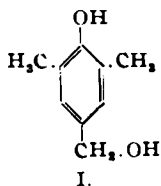


## 201. Kurt Hultzsck: Studien auf dem Gebiet der Phenol-Formaldehyd-Harze, V. Mittell.\*): Härtingsreaktionen *para*-ständiger Methylolgruppen.

[Aus d. Forschungsabteil. d. Chem. Werke Albert, Wiesbaden-Biebrich.]  
(Eingegangen am 28. Juli 1941.)

In einer der vorangehenden Mitteilungen wurde festgestellt, daß Chinonmethide bei der Härtung von Phenolharz-Resolen eine wichtige Rolle spielen. Dies wurde zuerst an der Verharzung des *o*-Oxy-mesitylalkohols (2-Oxy-3,5-dimethyl-benzylalkohols) gezeigt<sup>1)</sup> und konnte verallgemeinert werden auf Grund des gleichartigen Verhaltens anderer 2,4-Dialkyl-phenol-monoalkohole beim Erhitzen<sup>2)</sup>. Alle diese Resol-Modelle besaßen eine Methylolgruppe in *ortho*-Stellung zur phenolischen Hydroxylgruppe. Bereits in der II. Mitteilung<sup>1)</sup> wurde jedoch auf Grund von Vorversuchen, die mit dem *p*-Oxy-mesitylalkohol (4-Oxy-3,5-dimethyl-benzylalkohol, Formel I) ausgeführt worden waren, die Vermutung ausgesprochen, daß auch bei *para*-ständigen Methylolgruppen die Härtung über die Chinonmethid-Stufe erfolgt.

Inzwischen sind unabhängig von diesen Arbeiten auch H. v. Euler und Mitarbeiter zu dem Ergebnis gekommen, daß *o*- und *p*-Chinonmethide an der Resit-Bildung beteiligt sind. Sie fanden — ebenfalls vom *o*-Oxy-mesitylalkohol ausgehend — als Härtingsprodukt das trimere Dimethyl-*o*-chinonmethid<sup>3)</sup>, welches erstmalig von K. Fries und K. Kann<sup>4)</sup> dargestellt und auch bei den eigenen Arbeiten als erstes Beispiel von Stoffen dieser Art erhalten worden war. Während H. v. Euler und Mitarbeiter diese trimere Verbindung jedoch für eine Endform hielten, zeigten die eigenen Arbeiten, daß auch diese polymeren Chinonmethide nur eine Zwischenstufe bei den Härtingsreaktionen darstellen. Die „Aushärtung“ wird erst durch die Bildung von Dioxydiphenyl-äthan-Verbindungen und von noch nicht näher untersuchten Produkten mit 4 bis 6 Phenolkernen erreicht.



\*) IV. Mittell.: Journ. prakt. Chem. [2] **159**, im Druck [1941].

1) K. Hultzsck, II. Mittell.: B. **74**, 898 [1941].

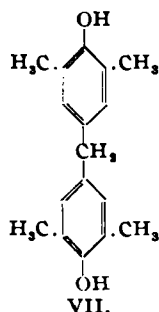
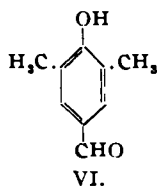
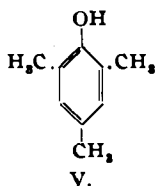
2) K. Hultzsck, III. Mittell.: Journ. prakt. Chem. [2] **159**, im Druck [1941].

3) H. v. Euler, E. Adler u. J. O. Cedwall, Ark. Kemi, Mineral., Geol., Ser. A. **14**, Nr. 14 [1941].

4) A. **858**, 351 [1907].

Neuerdings gelangten nun E. Adler, H. v. Euler und J. O. Cedwall<sup>5)</sup> bei der Härtung des *p*-Oxy-mesitylalkohols (I) außer zu dem bisher unbekanntem Äther II zu Stoffen, für deren Entstehung sie *p*-Chinonmethide als Zwischenprodukte annehmen, nämlich zum Stilben-Derivat III und zum Äthankörper IV. Das Erstgenannte und sein Diacetat waren bereits bekannt<sup>6)</sup>. Es wurde zusammen mit IV auch schon von K. Fries und E. Brandes<sup>7)</sup> aus I dargestellt. Die Konstitution von III und IV wurde jetzt unabhängig hiervon auch durch E. Adler, H. v. Euler und J. O. Cedwall nochmals sichergestellt. Diese Arbeiten beweisen, daß, wie in der II. Mitteilung<sup>1)</sup> bereits zum Ausdruck gebracht wurde, Chinonmethide auch bei der Verharzung von *p*-Oxy-benzylalkoholen auftreten.

Inzwischen waren nochmals eigene Härtungsversuche mit dem Phenolalkohol I unternommen worden. Während E. Adler, H. v. Euler und J. O. Cedwall<sup>5)</sup> den *p*-Oxy-mesitylalkohol 3 Stdn. im Einschlußrohr auf 180° erhitzten und anschließend durch fraktionierte Krystallisation aufarbeiteten, wurde in den eigenen Versuchen der Phenolalkohol wie bei den *o*-Oxy-benzylalkoholen durch verhältnismäßig kurzes Erhitzen auf 240° unter Überleiten von Kohlendioxyd ausgehärtet. Durch anschließende Destillation im Hochvakuum wurde dann eine Trennung der Reaktionsprodukte bewirkt, die durch Krystallisation fortgesetzt wurde. So wurden außer den von E. Adler, H. v. Euler und J. O. Cedwall festgestellten Stoffen III und IV als niedrig siedende Anteile noch Spuren von Mesityl (V) und eine beträchtliche Menge 4-Oxy-3.5-dimethyl-benzaldehyd (VI)<sup>8)</sup> gefunden, deren Entstehung ebenso wie die des Äthankörpers IV auf Oxydo-Reduktionsvorgänge der Chinonmethide zurückzuführen ist<sup>9)</sup>.



Unter den hochsiedenden Anteilen fiel das Gemisch von III und IV an, welches sehr schwer zu trennen ist. Im Hinblick auf die von H. v. Euler und Mitarbeitern<sup>10)</sup> einwandfrei durchgeführte Trennung wurde in der vorliegenden Arbeit die Zerlegung des Gemisches für unnötig erachtet. Außerdem wurde jedoch noch ein Stoff gefaßt, der in Benzol schwer löslich war und nach

<sup>5)</sup> E. Adler, H. v. Euler u. J. O. Cedwall, Ark. Kemi, Mineral., Geol., Ser. A 15, Nr. 7 [1941].

<sup>6)</sup> St. Goldschmidt u. H. Bernard, B. 56, 1967 [1923].

<sup>7)</sup> K. Fries u. E. Brandes, A. 542, 48 [1939].

<sup>8)</sup> J. Thiele u. H. Eichwede, A. 311, 366 [1900]; L. Gattermann, A. 357, 327 [1907].

<sup>9)</sup> Vergl. nachstehende Arbeit.

<sup>10)</sup> E. Adler, H. v. Euler u. J. O. Cedwall, l. c., S. 6.

Analyse und Eigenschaften ebenfalls eine Stilben-Verbindung (III) ist. Er schmilzt jedoch etwas niedriger und gibt mit dem höher schmelzenden, nach Goldschmidt und Bernard<sup>6)</sup> dargestellten Produkt III eine starke Schmelzpunktserniedrigung. Da bei den Stilbenverbindungen verschiedentlich mehrere Isomere beobachtet wurden, ist hier das Vorliegen eines solchen wahrscheinlich. Hierfür spricht auch, daß bei der Behandlung mit Brom ein Produkt erhalten wurde, dessen Schmelzpunkt mit dem des Dibromäthan-körpers<sup>11)</sup> übereinstimmt.

Aus der Mutterlauge der hochsiedenden Anteile wurde weiterhin ein alkalilöslicher Stoff erhalten, dessen Analyse auf das Vorliegen des Äthan-körpers IV hinwies; der Schmelzpunkt lag wenige Grade höher, als von K. Fries und E. Brandes<sup>12)</sup>, so wie von H. v. Euler und Mitarbeitern<sup>13)</sup> gefunden wurde. Es dürfte sich dennoch um die Verbindung IV handeln, zumal mit dem etwa gleich schmelzenden Dioxydiphenyl-methan-Derivat VII eine deutliche Schmelzpunktserniedrigung auftrat. Wahrscheinlich lag eine Verunreinigung mit geringen Mengen der Stilben-Verbindung III vor; denn III und IV geben nach E. Adler, H. v. Euler und J. O. Cedwall<sup>10)</sup> keine Schmelzpunktserniedrigung miteinander. Auf eine weitere Klärung dieser Befunde wurde verzichtet, da sie im einzelnen für die vorliegende Fragestellung unerheblich schien.

Bei der Aufarbeitung der Härtingsprodukte hinterblieb ein nicht destillierbares, dunkelbraunes Harz mit dem Mol.-Gew. 584. Aus diesem konnte in sehr geringer Menge ein in Benzol schwer lösliches, braunschwarzes, in Alkali leicht lösliches Pulver erhalten werden. Zu einer näheren Untersuchung reichte die Menge nicht aus.

Die Versuche lassen erkennen, daß die Reaktionen beim Aushärten von *p*-Oxy-benzylalkoholen, in denen die zur OH-Gruppe *ortho*-ständigen, reaktionsfähigen Stellen durch Radikale besetzt sind, die gleichen wie beim Erhitzen der *o*-Oxy-benzylalkohole sind. Unterschiede bestehen lediglich in der äußeren Form der polymeren Chinonmethide. Während sich die *p*-Chinonmethide offenbar zu Stilben-Verbindungen dimerisieren, lagern sich (vergl. die IV. Mitteil. \*) bei den *o*-Chinonmethiden zwei oder drei Monomere durch Dienreaktion zu cyclischen Chinoläthern oder zu den in ihrer Konstitution noch nicht aufgeklärten trimeren Verbindungen zusammen. Alle anderen Härtingsreaktionen sind bei *o*- und *p*-Oxy-benzylalkoholen jedoch gleichartig, so die primäre Entstehung der Dioxydibenzyläther und deren Umwandlung entweder durch Abspaltung von Formaldehyd in Dioxydiphenylmethane oder durch weiteren Wasseraustritt in Chinonmethide. Ebenso führen die Oxydo-Reduktionsvorgänge, welche sich an den polymerisierten Chinonmethiden abspielen (vergl. die nachstehende Abhandlung), bei *o*- und bei *p*-Chinonmethiden zu gleichartigen Produkten.

Ein Unterschied zwischen beiden Arten von Phenolalkoholen besteht allerdings darin, daß bei I die Verharzungsreaktionen erst bei höherer Temperatur oder — bei gleicher Reaktionstemperatur — viel langsamer eintreten als bei den *o*-Phenolalkoholen. Für die Bildung des Äthers II haben

<sup>11)</sup> K. Fries u. E. Brandes, l. c., S. 64; E. Adler, H. v. Euler u. J. O. Cedwall, l. c., S. 7.

<sup>12)</sup> l. c., S. 62.

<sup>13)</sup> E. Adler, H. v. Euler u. J. O. Cedwall, l. c., S. 14.

auch H. v. Euler und Mitarbeiter<sup>14)</sup> bereits auf diese Reaktionsträgheit hingewiesen.

Wie beständig der Phenolalkohol I gegen Hitze ist, geht daraus hervor, daß er sich teilweise unzersetzt im Hochvakuum destillieren läßt, eine Erscheinung, die im Gegensatz zu allen Erfahrungen an *o*-Phenolalkoholen steht. Als Nebenprodukt bildet sich bei dieser Destillation der Methankörper VII<sup>15)</sup>. Auch andere *p*-Oxy-benzylalkohole sind in reinem Zustand ziemlich unempfindlich. Z. B. kann der bei 175° schmelzende 4-Oxy-2,6-dimethylbenzylalkohol<sup>16)</sup> (aus dem *symm. m*-Xylenol) zu seiner Reinigung ohne größere Verluste längere Zeit mit Essigester ausgekocht werden. Auch *p*-Thymotinalkohol<sup>17)</sup> und *p*-Oxy-benzylalkohol<sup>18)</sup> selbst sind in reinem Zustand verhältnismäßig beständig, wenn auch die freien Reaktionsstellen, welche diese Phenolalkohole noch aufweisen, schneller zu einer Verharzung führen als bei dem *p*-Oxy-mesitylalkohol (I).

Die Beständigkeit der *p*-Oxy-benzylalkohole gilt aber, wie schon bemerkt wurde, nur für reine Stoffe. In Mischung mit Phenolkörpern mit noch freier *para*-Stellung bilden sie — vor allem in alkalischer Lösung — leicht Dioxydiphenylmethan-Derivate, und zwar ist die Neigung zu dieser Reaktion offenbar viel größer als bei *o*-Phenolalkoholen. Deshalb ergeben sich schon bei der Darstellung von I auch bei vorsichtiger Arbeitsweise meist mehr oder weniger große Mengen des Methankörpers VII.

So gelang es Auwers<sup>15)</sup> trotz seiner großen Erfahrungen an Phenolalkoholen überhaupt nicht, den Alkohol I zu fassen; seine Arbeitsweise war offenbar nicht schonend genug. Bei der Kondensation von *symm. m*-Xylenol mit nur einem Mol. Formaldehyd bei Zimmertemperatur fand er als Nebenprodukt die *o*-Dimethylol-Verbindung des *p*-Dioxydiphenylmethan-Derivats<sup>19)</sup>. Weiterhin geht aus Mitteilungen von F. Hanus hervor, daß sowohl *o*-Kresol<sup>20)</sup> als auch *o*-Chlorphenol<sup>21)</sup> in alkalischer Lösung mit Formaldehyd ebenfalls leicht die entsprechenden Dioxydiphenylmethane bzw. deren Dimethylol-Verbindungen ergeben. Auch Phenol liefert, wie F. Seebach<sup>22)</sup> zeigte, schon in der Kälte mit Formaldehyd bei Gegenwart von Magnesiumoxyd die Tetramethylol-Verbindung des 4,4'-Dioxydiphenylmethans.

Da nun technische Resole im allgemeinen nicht so vorsichtig und schonend hergestellt werden, wie bei den vorerwähnten Versuchen verfahren werden muß, ist die Frage berechtigt, ob in ihnen überhaupt noch *p*-Methylolgruppen in nennenswerter Menge vorhanden sind oder ob nicht lediglich aus *o*-Phenolalkoholen gebildete *o*-Chinonmethide und die daraus entstandenen Umwandlungsformen bei der Hitze-Härtung vorherrschen. Sollten *p*-Methylolgruppen sich wirklich bis zum Eintritt der eigentlichen Härtungsreaktionen erhalten, so werden sie sich, wie aus den Arbeiten von H. v. Euler und seinen Mitarbeitern hervorgeht und durch die vorliegenden Versuche erhärtet wird,

<sup>14)</sup> E. Adler, H. v. Euler u. J. O. Cedwall, l. c., S. 9.

<sup>15)</sup> K. Auwers, B. **40**, 2527 [1907].

<sup>16)</sup> K. Auwers, B. **40**, 2535 [1907].

<sup>17)</sup> O. Manasse, B. **27**, 2412 [1894].

<sup>18)</sup> O. Manasse, B. **27**, 2411 [1894]; Lederer, Journ. prakt. Chem. [2] **50**, 225 [1894].

<sup>19)</sup> K. Auwers, B. **40**, 2537 [1907].

<sup>20)</sup> F. Hanus, Journ. prakt. Chem. [2] **155**, 318 [1940].

<sup>21)</sup> F. Hanus, Journ. prakt. Chem. [2] **158**, 254 [1941].

<sup>22)</sup> B. **78**, 1338 [1940].

in völlig gleichartiger Weise umsetzen wie die *o*-Phenolalkohole. Durch diese Feststellung tritt die Wichtigkeit der Rolle der Chinonmethide beim Härtungsvorgang noch mehr hervor.

### Beschreibung der Versuche.

*p*-Oxy-mesitylalkohol (4-Oxy-3.5-dimethyl-benzylalkohol) (I)<sup>23</sup>.

Äquimolare Mengen von *vic.*-*m*-Xylenol, 30-proz. Formaldehyd und 10-proz. Natronlauge wurden langsam unter Rühren und unter guter Kühlung zusammengegeben. Unter diesen Umständen fand auch bei tagelangem Stehenlassen keine oder keine nennenswerte Bildung des Dioxydiphenyl-methans VII statt. Beim Ansäuern mit verd. Schwefelsäure fiel der Alkohol krystallinisch aus. Er wurde nach dem Abfiltrieren unter nochmaliger Zugabe von sehr verd. Säure fein verrieben, abgesaugt und gut ausgewaschen. Ausb. 68%. Schmp. 99—103°, nach dem Umkrystallisieren aus Chloroform 105°.

Die verhältnismäßig niedrige Ausbeute an I erklärt sich durch die nicht unwesentliche Löslichkeit des Alkohols in Wasser. Aus den Waschwässern können durch Aushärten noch weitere Mengen von I erhalten werden.

4.4'-Dioxy-3.5.3'.5'-tetramethyl-diphenylmethan (VII).

5 g roher Phenolalkohol I wurden im Hochvakuum destilliert. Etwa die Hälfte ging unter 1 mm bei 136° und zuletzt bis 145° anfänglich farblos, später leicht gelblich über und erstarrte sofort krystallinisch: Unveränderter Phenolalkohol I vom Schmp. 100—102°. Der braune Destillationsrückstand (bei 180° im Destilliergut) krystallisierte ebenfalls beim Erkalten. Schmp. aus Essigester 175°. Keine Schmelzpunktserniedrigung mit dem aus *vic.*-*m*-Xylenol und Formaldehyd in saurer Lösung hergestellten<sup>15</sup>) Methankörper VII.

Aushärtung des *p*-Oxy-mesitylalkohols (I) durch Erhitzen.

15.5 g Phenolalkohol I wurden in einem Claisen-Kölbchen innerhalb 15 Min. auf 240° gebracht und weitere 15 Min. bei 230—240° gehalten. Die Wasserabspaltung setzte bei 200° ein; der Geruch nach entweichendem Formaldehyd war nur sehr schwach. In einem vorgelegten Kölbchen befanden sich 1.14 g formaldehydhaltiges Wasser, welches mit sehr wenig öligem Substanz vermischt war. An der Kolbenwand der Vorlage hatten sich wenig derbe, farblose Nadeln eines phenolischen Stoffes vom Schmp. 68—70° niedergeschlagen. Sie erwiesen sich durch den Mischschmelzpunkt als identisch mit Mesitol (V), hergestellt nach K. Fries und E. Brandes<sup>24</sup>).

Der 14.26 g wiegende braune, harzige Rückstand wurde bei 1 mm destilliert: 1. Fraktion, Sdp.<sub>1</sub> 140—150°, 2.39 g; 2. Fraktion, Sdp.<sub>1</sub> 200—240°, 6.78 g; 3. Fraktion, Sdp.<sub>1</sub> 270—300°, 2.23 g; Rückstand (bei 340° im Destilliergut) 2.40 g.

Die 1. Fraktion krystallisierte sofort durch. Stäbchenförmige Krystalle aus Essigester, Schmp. 114—115°. Die Schmelze war gelb. Der Schmelzpunkt entsprach dem des 4-Oxy-3.5-dimethyl-benzaldehyds (VI). J. Thiele und H. Eichwede<sup>8</sup>) geben hierfür 113.5—114° (aus Benzol) und L. Gattermann<sup>8</sup>) 115—116° (aus verd. Alkohol) an.

Das aus dieser Verbindung nach J. Thiele und H. Eichwede<sup>8</sup>) dargestellte Oxim schmolz als Rohprodukt bei 168°. Die Verfasser geben als Schmelzpunkt 169.5° (aus Benzol-Essigester) an.

<sup>23</sup>) Vergl. Bamberger, B. 36, 2036 [1903].

<sup>24</sup>) A. 542, 75 [1939].

Die 2. Fraktion erstarrte ebenfalls schon im Rohr krystallinisch; Schmp. nach einmaligem Umlösen aus Essigester unscharf zwischen 160° und 214°. Nach weiterem 2-maligem Umkrystallisieren aus Essigester und aus Benzol bräunliche, dünne Stäbchen, die immer noch unscharf bei 210—225° schmolzen und in wäßr. Lauge löslich waren. Keine Schmelzpunktserniedrigung mit dem nach St. Goldschmidt und H. Bernard<sup>6)</sup> aus *vic.-m*-Xylenol und Chloralhydrat über die Trichloräthan-Verbindung hergestellten, bei 233—238° schmelzenden Stilben-Derivat III.

Die Mutterlauge der 1. Krystallisation wurde eingedampft und der Rückstand aus Benzol-Petroläther umkrystallisiert. Die bei 140—150° schmelzenden Krystalle wurden mit warmem Benzol behandelt, wobei ein Teil ungelöst blieb. Er wurde mehrfach aus siedendem Benzol umgelöst, färbte sich jedoch an der Luft oder in Lösung stets wieder gelbbraun. Aus Eisessig wurden dagegen farblose Krystalle vom Schmp. 224—226° erhalten, welche mit dem nach St. Goldschmidt und H. Bernard<sup>6)</sup> hergestellten Stilben-Derivat III eine Schmelzpunktserniedrigung bis auf 200° gaben. Auch mit dem oben erhaltenen unreinen Stilbenpräparat trat eine deutliche Schmelzpunktserniedrigung auf. Die Analyse dieser in Alkali leicht löslichen Verbindung ergab dennoch das Vorliegen eines mit III isomeren Stilben-Derivats.

4.780 mg Sbst.: 14.09 mg CO<sub>2</sub>, 3.26 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 80.55, H 7.52. Gef. C 80.40, H 7.63.

Die Eisessig-Mutterlauge dieser Verbindung wurde mit wenig Brom versetzt und nach einiger Zeit mit Wasser verdünnt. Es fiel ein bräunlicher Stoff aus, der nach dem Trocknen auf Ton bei 178—186° unter Zers. schmolz. K. Fries und E. Brandes<sup>11)</sup> geben als Schmelzpunkt des Dibromids von IV 176° an, E. Adler, H. v. Euler und J. O. Cedwall<sup>11)</sup> 187°.

Die benzolische Lösung, aus welcher das darin sehr schwer lösliche, bei 224—226° schmelzende Stilben-Derivat III abfiltriert worden war, wurde eingedampft und der Rückstand abwechselnd aus Benzol und aus Eisessig krystallisiert. Aus dem letztgenannten schieden sich farblose Krystalle vom Schmp. 169—173° ab, die in verd. Lauge löslich waren. An der Luft und in Benzol-Lösung färbten sie sich schwach gelb. Die Analyse der Substanz spricht für die Identität mit dem Äthankörper von K. Fries und E. Brandes<sup>12)</sup> (Schmp. 166—167°) und von E. Adler, H. v. Euler und J. O. Cedwall<sup>13)</sup> (Schmp. 168—169°).

5.205 mg Sbst.: 15.31 mg CO<sub>2</sub>, 3.81 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 79.95, H 8.21. Gef. C 80.22, H 8.18.

Die 3. Fraktion bildete ein rötlich-braunes Weichharz, aus welchem keine Krystalle erhalten werden konnten. Der Destillationsrückstand war ein braunschwarzes Harz, welches bei 90° schmolz und in wäßr. Natronlauge löslich war. In Benzol löste er sich unter Abscheidung geringer Mengen tief violettbrauner Flocken, die unscharf zwischen 170° und 200° schmolzen und in Lauge leicht löslich waren. Auch bei der Molekulargewichts-Bestimmung ließen sich diese geringfügigen Ausflockungen nicht vermeiden; sie dürften indessen den gefundenen Wert nicht wesentlich beeinflussen.

0.2640 g Sbst. in 18.758 g Benzol: Δ 0.122°. — Gef. Mol.-Gew. 584.